

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-012613

(43)Date of publication of application : 14.01.1997

(51)Int.Cl.

C08F 2/32

(21)Application number : 07-161904

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 28.06.1995

(72)Inventor : ITO KIICHI
IIIDA SEIICHIRO

(54) PRODUCTION OF WATER-ABSORBING RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a water-absorbing resin in the form of beads of a large particle diameter by subjecting an aqueous solution of a water-soluble ethylenically unsaturated monomer to reversed phase suspension polymerization, adding the aqueous monomer solution and a specified surfactant to the system and subjecting the entire mixture to additional reversed phase suspension polymerization.

CONSTITUTION: A water-soluble ethylenically unsaturated monomer (A) is subjected to 1st water-in-oil reversed phase suspension polymerization in the presence of an emulsifier (B) and optionally a crosslinking agent in a hydrophobic organic solvent (C). A nonionic or anionic surfactant having an HLB higher than that of the component B and equal to or higher than 7 and an additional amount of the component A are added to the polymerization system and allowed to be absorbed by the water-containing polymer gel particles formed in the 1st stage, and subjecting the entire mixture to additional reversed phase suspension polymerization. This operation is repeated at least once to obtain a water-absorbing resin. According to this process, a water-absorbing resin in the form of beads of a large particle diameter can be obtained at good efficiency of granulation. The component A used is for example (meth) acrylamide, and the component B used is for example sorbitan fatty acid ester.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.03.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-12613

(43) 公開日 平成9年(1997) 1月14日

(51) Int. Cl. °
C08F 2/32

識別記号
MCC

F I
C08F 2/32

MCC

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全12頁)

(21) 出願番号 特願平7-161904

(22) 出願日 平成7年(1995) 6月28日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 伊藤 喜一

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 飯田 誠一郎

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 吸水性樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 吸水性樹脂の製造方法の提供

【構成】 水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を油中水滴型で逆相懸濁重合することにより得られた含水ポリマーゲル粒子を含む反応混合物に、HLB7以上のノニオン性界面活性剤若しくはアニオン性界面活性剤又はこれらの混合物及び前記水溶性エチレン性不飽和モノマーを追添加し、含水ポリマーゲル粒子に吸収させた後、追重合する。

【効果】 特定の界面活性剤を用いることにより、第二モノマー水溶液が極めて効率良く吸液され、得られた造粒体は微粒が少なく、粒径分布がシャープで結着強度が強く、平易な操作にて且つ低コストにて造粒物が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水溶性エチレン性不飽和モノマーを逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造するに際し、乳化剤の存在下疎水性有機溶媒中、水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を、必要に応じて架橋剤の存在下、水溶性ラジカル重合開始剤を用いて第一段目の油中水滴型の逆相懸濁重合反応に付し、次いで、HLB 7 以上で且つ前記乳化剤のHLBよりも高いHLBのノニオン性界面活性剤若しくはアニオン性界面活性剤又はこれらの混合物及び水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を第一段目の重合反応系に添加し、

該水溶液を生成した含水ポリマーゲル粒子に吸収させた後、追加の逆相懸濁重合反応を行う操作を 1 回以上繰返すことを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 2】 第二段目以降の重合に際し、追加する水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を該水溶液の該ポリマーゲル粒子への吸収処理後の反応混合物の温度が水溶性ラジカル重合開始剤の分解温度以下となるように添加する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 第二段目以降の重合に際し、追加する界面活性剤を追加する水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液に溶解又は混和せしめて添加する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】 第二段目以降の重合に際し、追加する水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を第一段目の水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液の 5-300 重量%の割合でその前段の重合反応系に添加する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】 水溶性エチレン性不飽和モノマーがアクリル酸又はその塩、メタクリル酸又はその塩、アクリルアミド及びメタクリルアミドから選ばれる 1 種又は 2 種以上の混合物からなる請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、吸水性樹脂の製造方法に関する。詳しくは、本発明は、水溶性エチレン性不飽和モノマーを逆相懸濁重合させて得られた含水ポリマーゲルに特定の界面活性剤及び前記モノマーを追加して重合させることにより粒径の大きなビーズ状吸水性樹脂を製造する方法に関する。本発明の製造方法によれば、平均粒径 200~3000 μ の製品造粒物が任意に得られ、且つ得られた造粒物は微粉が少なく、粒径分布が狭く、且つ一次粒子の結着力が大きく、更に吸水速度が大きいので、紙おむつや生理ナプキン等の衛生材料のみならず、土壤保水剤として農業用分野、更には止水材、滑材、結露防止材等として土木や建築用資材として優位に使用できる。

【0002】

【従来の技術】 近年、吸水性樹脂は、紙おむつや生理用品等の衛生材料のみならず、止水材、結露防止材、鮮度

保持材、溶剤脱水材等の産業用途、緑化、農園芸用途等にも利用されるようになってきており、これまで種々のものが提案されている。この種の吸水性樹脂としては、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、カルボキシメチルセルロース架橋体、架橋ポリアクリル酸（塩）、アクリル酸（塩）-ビニルアルコール共重合体、架橋ポリエチレンオキシド等が知られている。

【0003】 しかしながら、これらの吸水性樹脂はいずれも粒径において満足できるものとは言い難かった。特に逆相懸濁重合により得られるポリマーには種々の問題があった。例えば、アクリル酸アルカリ金属塩の油中水滴型（以下W/O型と称す）逆相懸濁重合において、分散剤として特公昭 54-30710 号公報記載のHLB 3~6 のソルビタン脂肪酸エステル、特開昭 57-167302 号公報記載のHLB 6~9 のノニオン系界面活性剤或いは特公昭 60-25045 号公報記載のHLB 8-12 の界面活性剤を使用した場合、いずれも粒径が約 10-100 μ m と細かい吸水性樹脂しか得られなかった。一方、特公昭 63-36321 号公報、特公昭 63-36322 号公報記載の分散剤に親油性カルボキシル基含有重合体を使用した場合には、粒径が数百 μ m 程度のポリマーが得られるものの、分散剤とアクリル酸系モノマーとの親和性が高いため、重合反応時に塊状化し易いという問題点があった。

【0004】 吸水性樹脂の粒径を大きくする方法として、特公平 1-17482 号公報、特開昭 57-158210 号公報には分散剤として油溶性セルロースエステル又はセルロースエーテルを使用する方法が示されているが、そのような方法では、乾燥時に残存した分散剤が溶融して、ポリマーが凝集したり、器壁に付着し易いという問題があった。また、特開昭 62-172006 号公報記載の分散剤にHLB 2-16 のポリグリセリン脂肪酸エステルを使用した場合は、大粒径のポリマーが得られるとしてもそれを安定に得るための製造条件の許容範囲が非常に狭いため、この条件から外れると塊状重合を起こし易く、工業的な安定生産を考慮した場合は有利なものとは言い難かった。

【0005】 他方、上記に代る方法として、吸水性樹脂の一次粒子を水やポリビニルアルコール等のバインダーを用いて造粒化する方法が提案されている。しかしながら、この方法の中でバインダーとして水を使用したものは、粒子同士の結着性が極めて弱く、一般的な搬送や取り扱い時に結着粒子が容易に壊れてしまうという問題点がある。また、ポリビニルアルコールを使用するものは、結着性は改良されるものの多量のポリビニルアルコールを必要とし、且つ特殊な装置を必要とするためにコスト高となって、必ずしも優位性ある手法ではなかった。

【0006】 また、特開昭 62-230813 号公報には第一モノマーから形成された吸水性樹脂種子粒子の非

水性液体中における分散体を形成させ、該粒子に水溶性エチレン性不飽和第二モノマーを吸収させ、次いで第二モノマーを重合させることからなるシード重合法が示されている。そして、この方法によれば、種子粒子より大きなものや、種子粒子が凝集した大粒子径を有する吸水性樹脂が得られると記載されている。しかしながら、この方法では、第二モノマーを重合させるときに、第一モノマーと同じ分散剤（W/O型分散剤）或いは安定剤を使用するために、これらが溶媒中で溶解しており、かかる状態で第二モノマー水溶液を系内に添加した時、第二モノマー水溶液が第一段目の重合で得られた含水ゲル粒子に吸液される前に懸濁状態となって種子粒子への第二モノマーの吸液が極めて遅く、結着強度の優れた凝集体が得られ難いという問題点を有している。

【0007】一方、特開平 3 - 2 2 7 3 0 1 号公報には同様なシード重合法において、第一段目の逆相懸濁重合終了後のスラリー液を冷却し、界面活性剤及び／又は高分子保護コロイドが溶媒中で析出状態となるようにして第二段目のモノマー水溶液を添加して吸液後第二段目以降の重合を行う吸水性樹脂の製造方法が提案されている。この方法では第一段目の重合液を冷却することにより界面活性剤及び／又は高分子保護コロイドを析出するために界面活性機能即ち、第二段目のモノマー水溶液が懸濁液、即ち、W/O型エマルジョンを形成せず、吸液が十分に行われ、これを重合した場合、微粉の少ない、しかも粒径分布のシャープな吸水性樹脂が得られると述べられている。

【0008】しかしながら、この方法は冷却により界面活性剤を析出させ界面活性機能を停止させることを狙いとするものであるが、実際、界面活性剤及び／又は高分子保護コロイド中は数種から数十種の多成分から構成されており、構成成分の析出温度もかなり異なってくる。従って、このような多成分から成る物質を完全に析出するためには場合によっては零度以下のような極めて厳しい条件を選択する必要がある、現実的には不可能に近いものである。従って、実際は重要成分を析出するところに留まるのが現実であり、これにより、尚も懸濁液中に溶解したW/O型界面活性剤及び／又は高分子保護コロイドが存在し、第二段目のモノマー水溶液の吸液を著しく阻害する。その結果、その方法により得られる吸水性樹脂はかなりの微粉を含み、しかも一次粒子が凝集した造粒物ができたとしてもその結着強度は幅広く、満足すべきものではない。

【0009】また、吸液速度も冷却により著しく阻害され、十分な吸収を行わせしめるためには数十分～数時間を要する。従って、例えば重合性の極めて激しいアクリル酸系モノマーを取り扱う場合、吸液中の異常重合に対する危険性は極めて高いのみならず、プロセス的にも工程時間が長く必要であり、その操作は極めて煩雑であり、生産性に劣るものである。

【0010】また、特開平 6 - 1 8 4 2 1 1 号公報には特定のラジカル重合反応性界面活性剤を用い、第一段目の重合を行い、シードポリマー中に第一段目に使用したラジカル重合反応性界面活性剤を取り込み、第二段目以後の吸液並びに重合には媒質から界面活性剤を消失させる方法が開示されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】この方法では媒質内の過剰な界面活性剤を冷却操作等を行わず比較的高温にて第二回目のモノマーを吸収しうる利点が強調されている。この方法は理論的には極めて興味ある手法と言えるが、特定のラジカル重合反応性界面活性剤を用いると言っても実体はかなりの未重合物が残ること、また、該明細書に記載されていることであるが、懸濁液に取り込まれた反応物を物理的に安定化させるための従属物として乳化剤を伴う保護コロイド、例えば改質セルロース、無水マレイン酸で酸化若しくは改質したポリエチレン又はそのコポリマーの使用可能性が述べられているように、界面活性剤としての乳化安定性が悪く、単独ではシード粒子が安定的に得られない。従って、結果的にこれが媒質中に残り第二段目以降の重合反応系においてもW/O型の乳化系を形成してしまい、微粒が多く、満足な造粒体が得られないという問題点を有する。

【0012】本発明の目的は、前記した逆相懸濁重合法により得られるビーズ状の吸水性樹脂の製造方法であって、界面活性剤及び／又は高分子保護コロイドを析出させることなく安易で造粒効率が良く、微粒が少なく且つ結着性が大きな造粒物を製造する方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記問題点を解決するために鋭意検討した結果、逆相懸濁重合により得られる含水ポリマーゲル粒子を含む反応混合物に、HLB 7 以上で且つ第一段目の重合反応に使用される乳化剤のHLBよりも高いHLBのノニオン系界面活性剤又はアニオン性界面活性剤又はこれらの混合物を添加してモノマー水溶液を吸収せしめ（なお、以下「吸収」の代りに「吸液」と言うことがある）、追重合することにより、モノマー水溶液が極めて早く効率的にシード粒子に吸液され、且つ平均 200 ~ 3000 μ の製品造粒品が任意に得られた造粒物は微粒が少なく粒径分布が狭く且つ造粒粒子の結着強度が大きなものが得られること、更には吸水速度が大幅に改良されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】即ち、本発明は、水溶性エチレン性不飽和モノマーを逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造するに際し、乳化剤の存在下疎水性有機溶媒中、水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を、必要に応じて架橋剤の存在下、水溶性ラジカル重合開始剤を用いて第一段目の油中水滴型の逆相懸濁重合反応に付し、次いで、HLB 7

以上で且つ前記乳化剤のHLBよりも高いHLBのノニオン性界面活性剤若しくはアニオン性界面活性剤又はこれらの混合物及び水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を第一段目の重合反応系に添加し、該水溶液を生成した含水ポリマーゲル粒子に吸収させた後、追加の逆相懸濁重合反応を行う操作を1回以上繰返すことを特徴とする吸水性樹脂の製造方法である。

【0015】本発明では水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を第一段目で得られた含水ポリマーゲル粒子を含む反応混合物に前記の特定の界面活性剤を添加することにより、第一に、モノマー水溶液の吸液が極めて早く、効率的に行える。従って、重合性の激しい、例えばアクリル酸系モノマーでも比較的高温度にて第一段目のスラリー系に添加吸液できる。

【0016】第二に、第二段目以降の重合でいかに攪拌を上げてても、単粒子状の微粉ポリマーが生成しにくい。一方、前記特開平3-227301号公報の如く、界面活性剤を析出させる方法では界面活性剤が多成分系であるためどうしても析出しない成分が残り、これが乳化系を形成して微粒が発生する。第三に、吸液が任意の温度で可能であり、例えば、前記特開平3-227301号公報の如く、界面活性剤析出のための冷却操作等が全く不要である。第四に、界面活性剤の種類及び量を適宜選択することにより、平均粒子径、結着強度等を任意に変えることができる。

【0017】第五に、第一段目のモノマー水溶液に対する第二段目以降のモノマー水溶液吸液量比率が極めて広い範囲で取れることである。即ち、極めて少量の吸液モノマー水溶液にて目標とする造粒が可能である。前記のシード重合法の従来技術である特開平3-227301号公報では、第二段目以降のモノマー水溶液は下限量が第一段目の50%であり、該公報にもこれ以下では所望の種々の効果が発現できないと記載されているように造粒化効率が極めて悪い。第六に、本発明で得られた製品造粒物は極めて吸水速度が早い、等々の多種多様な特徴を有している。以下、本発明の各構成要件について詳細に説明する。

【0018】(水溶性エチレン性不飽和モノマー) 本発明に使用される水溶性エチレン性不飽和モノマーは基本的には水に溶けるものであればいずれのものも使用できる。その一例を挙げれば、(メタ)アクリル酸及び/又はそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルスルホン酸及び/又はそのアルカリ金属塩等のイオン性モノマー；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、Nメチロール(メタ)アクリルアミド等の非イオン性モノマー；ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有不飽和モノマーやそれらの4級化物等を挙げることができ、

これらの群から選ばれる1種又は2種以上を用いることができる。なお、ここで「(メタ)アクリル」という用語は、「アクリル」及び「メタクリル」の何れをも意味するものとする。

【0019】これらの中で好ましくは、(メタ)アクリル酸及び/又はそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、(メタ)アクリルアミドが挙げられる。アルカリ金属塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、ルビジウム塩等が挙げられるが、得られるポリマーの性能、工業的入手の容易さ、安全性等の面から、ナトリウム塩、又はカリウム塩が好ましい。

【0020】これら水溶性エチレン性不飽和モノマーの水溶液中におけるモノマー濃度は一般的には20重量%以上、好ましくは25重量%〜飽和濃度である。また、(メタ)アクリル酸、2-メチルアクリルアミド-2-スルホン酸等はその一部又は全量アルカリ金属化合物やアンモニウム化合物により中和された形で使用されるが、この時の中和の割合(中和度と称す)は20〜100モル%、好ましくは30〜100モル%である。

【0021】本発明では上記のような水溶性エチレン性不飽和モノマー種としては、第二段目以降に用いるモノマー成分が第一段目に用いるモノマー成分と同種或いは異種のモノマー成分を用いてもよい。更に、第二段目以降に用いるモノマー成分が第一段目に用いるモノマー成分と同種である場合、水溶液中のモノマー濃度や中和度等が変わっても良く、任意な種類のみならず、種々な条件が採用できる。

【0022】(第一段目に使用される乳化剤) 本発明の第一段目に使用される乳化剤は第一段目の逆相懸濁重合系に使用されるものである。これらは疎水性溶媒に可溶又は親和性を持ち基本的にW/O型乳化系を作るものであればいずれのものも使用できる。このような乳化剤は具体的には、一般的にはHLBが1〜9であり、好ましくは2〜7未満の非イオン系及び/又はアニオン系である。

【0023】本乳化剤の具体的例としては、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、酸化ポリエチレン、無水マレイン化ポリエチレン、無水マレイン化ポリブタジエン、無水マレイン化エチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマー、 α -オレフィンと無水マレイン酸との共重合体又はその誘導体、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸等が挙げられる。これら乳化剤の使用量は疎水性溶媒に対して0.05〜10重量%、好ましくは0.1〜1%である。

【0024】(疎水性溶媒) 本発明に使用される疎水性溶媒は基本的に水に溶け難く、重合に不活性であればいかなるものも使用できる。その一例を挙げれば、n-ヘ

ンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。工業的入手の安定性、品質等から見て*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサンが好ましい溶媒として挙げることができる。これら疎水性溶媒の使用量は第一段目に使用される水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液に対して、0.5~1.0重量倍、好ましくは0.6~5重量倍が採用される。

【0025】(架橋剤)本発明では第一段目及び第二段目以降に必要に応じて架橋剤を使用することができる。必要に応じてとは、本発明においては例えばモノマー条件(モノマーの種類、モノマーの水溶液中の濃度、中和度等)によって架橋剤が存在しなくてもいわゆるモノマー自身による自己架橋が生じし、これにより吸水性樹脂が形成し得るためである。しかしながら、要求される性能、例えば吸水能、吸水速度等の如何によっては架橋剤が必要な場合もある。本発明で使用される架橋剤としては、重合性不飽和基及び/又は反応性官能基を2個以上有する架橋剤が挙げられる。

【0026】重合性不飽和基を2個以上有する架橋剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリンポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリグリセリン等のポリオール類のジ又はトリ(メタ)アクリル酸エステル類、前記ポリオール類とマレイン酸、フマル酸などの不飽和酸類とを反応させて得られる不飽和ポリエステル類、*N*、*N*'-メチレンビスアクリルアミドなどのビスアクリルアミド類、ポリエポキシドと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるジ又はトリ(メタ)アクリル酸エステル類、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートと(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルとを反応させて得られるジ(メタ)アクリル酸カルバミルエステル類、アリル化デンプン、アリル化セルロース、ジアリルフタレート、その他テトラアリロキシエタン、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、トリアリルトリメリテート等の多価アリル系が挙げられる。これらの中でも本発明では、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、*N*、*N*'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド等が通常使用される。

【0027】反応性官能基を2個以上有する架橋剤としては、例えばジグリシジルエーテル化合物、ハロエポキシ化合物、イソシアネート化合物が挙げられる。これらの中では特にジグリシジルエーテル化合物が好ましい。

ジグリシジルエーテル化合物の具体例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ポリグリセリンジグリシジルエーテル等が挙げられる。この中でもエチレングリコールジグリシジルエーテルが好ましい。この他ハロエポキシ化合物としてはエピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 β -メチルエピクロロヒドリン等が、イソシアネート化合物としては、2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられ本発明で使用できる。上記のような架橋剤の使用量は通常エチレン性不飽和モノマーに対して0~1.0重量%、好ましくは0.001~5重量%である。

【0028】(水溶性ラジカル重合開始剤)本発明に使用される重合開始剤は水溶性ラジカル重合開始剤である。その例としては、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、2,2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)2塩酸塩、2,2'-アゾビス-(*N*、*N*'-ジメチレンジイソブチルアミジン)2塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-メチル-*N*-(1,1-ビス(ヒドロキシメチル))-2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド等のアゾ系開始剤である。これらの水溶性ラジカル開始剤は混合して使用してもよい。また、過酸化水素、過硫酸塩は例えば亜硫酸塩、*L*-アスコルビン酸等の還元性物質やアミン類等を組合わせてレドックス型の開始剤としても使用できる。これら重合開始剤の使用量はエチレン性不飽和モノマーに対して0.001~5重量%、好ましくは0.01~1重量%の範囲で用いるのが適当である。

【0029】(界面活性剤)本発明では第一段目の逆相懸濁重合が実質的に終了した後、例えば、重合率90%以上、好ましくは95%以上となった後、含水ポリマーゲル粒子を含む反応混合物中に第二段目のモノマー水溶液を添加し、一段目の含水ポリマーゲル粒子に吸液させるが、この時特定の界面活性剤を存在させる。本発明で使用できる界面活性剤はHLBが7以上で、且つ、前記乳化剤のHLBよりも高いHLBのノニオン性界面活性剤又はアニオン性界面活性剤間はこれらの混合物である。この界面活性剤のHLBは通常、重合に用いた乳化剤のHLBよりも1以上高いものが好ましい。

【0030】その具体例を挙げれば、ノニオン性界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミンエーテル、脂肪酸ジエ

10

20

30

40

50

タノールアミド、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル等々が挙げられる。

【0031】アニオン性界面活性剤としては、オレイン酸ソーダ、ヒマシ油カリ、半硬化牛脂ソーダ等の脂肪酸塩類、ソジウムラウリルサルフェート、高級アルコール硫酸エステルソーダ塩、ラウリルアルコール硫酸エステル・トリエタノールアミン塩、ラウリルアルコール硫酸エステルアンモニウム塩等々の高級アルコール硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ等々のアルキルベンゼンスルホン酸塩及びアルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ソジウムジアルキルスルホサクシネート等のジアルキルスルホ琥珀酸塩、

(ジ) アルキルフォスフェート塩、ポリオキシエチレンアルキルサルフェートソーダ、ポリオキシエチレンアルキルフェニルサルフェートソーダ塩等々のポリオキシエチレンサルフェート塩、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテルサルフェートアンモニウム塩、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩、その他高分子特殊アニオンが挙げられる。

【0032】上記の界面活性剤のなかでもポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、アルキルベンゼンスルホン酸塩から選ばれる1種又は2種以上の混合物が好ましい。また、HLBとしては9以上のものが好ましい。これら界面活性剤の使用量は用いるモノマー種その他操作条件等により異なるが、一般的には追重合後の吸水性樹脂乾燥体に対して、0.05～10重量%、好ましくは0.1～5重量%である。

【0033】(重合反応操作及び条件) 本発明では、先ず水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液をW/O型乳化剤の存在下、疎水性溶媒中、必要に応じて架橋剤の存在下、水溶性ラジカル開始剤を用いて第一段目の逆相懸濁重合を行う。第一段目の重合後は用いる乳化剤等重合条件によっても異なるが、通常、平均約10～300 μ の含水ゲルと過剰の乳化剤及び疎水性溶媒からなるスラリー混合物となって存在する。この時の重合法はモノマー水溶液を反応器内に最初から一括に仕込んで行う一括重合方式、或いはモノマー水溶液を疎水性溶媒中に滴下する滴下方式いずれの方式も使用できる。このスラリーを第一段目の重合と同じ温度又は重合温度より低い温度に保つ。次いで、このスラリー中に前記水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液を添加し、含水ポリマーゲル中に吸液せしめるが、この時前記の特定の界面活性剤を存在せしめる。

【0034】第二段目以降の水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液は第一水溶性エチレン性不飽和モノマー水溶液と同種或いは異種であってもよい。例えば、モノマー種そのものが全く異なる場合、例えば第一段目にアク

リル酸ソーダの水溶液、第二段目にアクリルアミドの水溶液を使用する等々である。更にモノマー種は同じでも配合条件、例えばアクリル酸ソーダの水溶液で第一段目と第二段目以降を異なる中和度或いは水溶液中のモノマー濃度で行う場合等々が挙げられる。第二段目以降に用いられるモノマー水溶液量は第一段目に使用されるモノマー水溶液に対して5～300重量%、好ましくは10～150重量%である。また、第二段目モノマー水溶液中には架橋剤や水溶性ラジカル重合開始剤は必ずしも必須ではなく製品要求品質に応じ適宜決められる。特に水溶性ラジカル重合開始剤は新たに第二段目以降のモノマー中に入れなくとも第一段目のスラリー中に吸収され所定の温度にすれば、容易に重合する。水溶性エチレン性不飽和モノマーの追添加で重要なことは、好ましくは、吸収処理後の混合物の温度がラジカル重合開始剤の分解温度以下となるように実施されることである。

【0035】界面活性剤は第二モノマー水溶液を添加する前にスラリー中に添加するか、又は第二モノマー水溶液を添加すると同時に又は第二モノマー水溶液中に添加後投入する等々いずれの方法でも実施できる。添加は界面活性剤をそのまま、又は水溶液として或いは第二モノマー中に溶解又は混和せしめて、或いは疎水性溶媒中に溶解又は混和して行うことができる。本発明では界面活性剤の添加は第二モノマー水溶液中に溶解又は混和せしめて添加する方法が好ましい。この時の温度は任意の温度で実施可能であるが、前述したように吸液後の温度が重合開始温度以下とすることが望ましい。スラリー温度としてはスラリー中に残存した第一段目のW/O型乳化剤がほぼ疎水性溶媒中で溶解する温度が好ましい。一方、第二モノマー水溶液の温度は該水溶液中におけるラジカル重合開始剤の有無または種類等々により変わるが、一般的には室温付近、即ち、15～40℃が好ましい。

【0036】第二モノマー水溶液の吸液は上記のように特定の界面活性剤の存在下極めて大きな速度で起こり、系全体は吸液ゲルによる粘調なスラリー状態となるが、この時第二モノマーの吸液はできる限り均一に行うことが重要である。第二モノマーを吸液したゲルは一般的には、やや粘着性でしかも凝集し易い性質を有している。従って、吸液が不均一であったり、吸液むらがあると吸液ゲルが部分的に凝集を起こし、局所で大きな塊となって付着したり滞留し、生成造粒品の平均粒径や粒度分布のみならず、連続製造安定性に大きな影響を及ぼす。吸液均一性に及ぼす影響因子は種々あり、用いる界面活性剤の種類や濃度は勿論であるが、温度や回転数、第二モノマーのフィード速度も重要である。回転数は高ければ高い程、また、フィード速度が小さければ小さい程均一な吸液が行われる。均一なモノマー吸液を行わせる好適な一例は回転数を最初吸液可能な回転数限界以上にして少しずつ下げていく方法が挙げられる。該方法は最初回

転数を十分高くすることにより、第二段目のモノマー水溶液を投入しても第一段目の懸濁系がW/O型となるようにして、即ち、第二モノマー水溶液を該状態では吸液しないようにし、系内を完全な均一混合状態とし、しかる後回転数を少しずつ下げることにより解乳化を生起せしめ、第二モノマー水溶液を均一に吸収させるものである。

【0037】上記のような操作により第二モノマー水溶液を均一に吸液したゲルができるが、該ゲルは前述の如く凝集し易い性質を有する。従って、吸液後の回転数は製品造粒の平均粒子径を決める一つの重要な因子である。この時の回転数は高ければ高い程、造粒の平均粒子径は小さいものとなる。均一に吸液したゲルのスラリーは攪拌下昇温等により重合を開始させると含水した略球状のゲル粒子が互いに付着した葡萄状ゲルが得られる。この時の回転数は製品造粒粒子の平均粒子径を決める一つの重要な因子である。即ち、回転数を大きくすればするほど、平均粒子径は小さいものが得られる。

【0038】第二モノマー水溶液以降のモノマー水溶液を更に吸液する場合は、基本的には第二モノマー水溶液を吸液する方法と同様な手法及び操作にて行われる。重合後のスラリーは公知の手法に従い、直接脱水、或いは疎水性溶媒との共沸脱水を経て必要に応じ表面処理等を行い、乾燥、篩等を経て製品となる。

【0039】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例等により限定されるものではない。尚、これらの例に記載の吸水性樹脂の吸水能、吸水速度、粒径分布/平均粒径、結着強度は以下の方法により測定したものである。

【0040】(1) 吸水能

吸水性樹脂約0.5gを精秤し、250メッシュのナイロン袋(20cm×10cmの大きさ)に入れ、500ccの人工尿に1時間浸漬する。その後ナイロン袋を引き上げ、15分水切りした後、重量を測定し、ブランク補正し、下記式に従い吸水能を算出した。

【0041】

【数1】

膨潤ゲル重量

吸水能=

仕込みポリマー量(g)

【0042】尚、人工尿の組成は以下の通りである。

人工尿組成

尿素	1.94%
塩化ナトリウム	0.80%
塩化カルシウム	0.06%
硫酸マグネシウム	0.11%
純水	97.09%

【0043】(2) 吸水速度

100mlのビーカーに0.9重量%の生理食塩水50

mlを加えマグネチックスターラーにて回転子(長さ3mm)を回転させ、これに吸水性樹脂2gを投入後、回転子が停止するまでの時間を測定し、吸水速度とした。

【0044】(3) 平均粒径/粒径分布

ASTM式標準篩を上から8メッシュ、12メッシュ、20メッシュ、40メッシュ、60メッシュ、80メッシュ、100メッシュ、150メッシュ、200メッシュ、325メッシュ、受け皿の順に組合わせ、最上の篩に吸水性樹脂を約50g入れ、ロータップ型自動篩振盪器にて1分間振盪させた。各篩に残った吸水性樹脂の重量を秤量し、全体量を100%とする割合を質量基準で算出する。

【0045】(4) 結着強度

10cm×10cmのSUS製プレートの中央部8cm×8cm内に20メッシュパス～80メッシュオン留分の吸水性樹脂0.5gを均一に散布し、この上に更に同上のSUS製プレートを乗せ吸水性樹脂を挟み、130kgf/cm²の圧力を10分間掛ける。解圧後の吸水性樹脂を回収し、前記ロータップ型自動篩振盪器にて1分間振盪させる。80メッシュ篩を通過した量を測定し、この割合を重量%として算出する(この値が小さい程、造粒粒子の破砕が少ないこと、即ち、結着強度が大きいことを示す)。

【0046】実施例1

攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を付設した容量1リットルの四つ口丸底フラスコにシクロヘキサン317gを入れこれにHLB=4.7のソルビタンモノステアレート1.587gを添加溶解し、窒素ガス雰囲気下内温を20℃とした。別に容量500ccのコニカルフラスコにアクリル酸116.2gを採り、外部より冷却しながら水55.7g加え、更に、25%苛性ソーダ180.6gを加えてカルボキシル基の70%を中和した。この場合の水に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として40重量%に相当する。次いで、これにN,N-メチレンビスアクリルアミド0.0935g、過硫酸カリウム0.1208g、更に、水溶性連鎖移動剤として次亜リン酸ソーダ水和物0.1104gを加えて溶解し、20℃とした。

【0047】前記の1リットルの四つ口丸底フラスコ内容物に、この500ccの内容物のうち176.3gを添加し、攪拌懸濁した。尚、攪拌はフルゾーン翼を使用し、150rpmにて行った。次いで、同回転数にて昇温せしめ55℃付近にしたところ、重合が開始し、77℃付近でピークとなった。以後70℃で15分間保持した。そして15分間反応後に重合内容物の温度を50℃に冷却した。

【0048】次に、前記500ccの残りのモノマー水溶液約176.3gを採り、これに界面活性剤としてポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマ

ー1. 8 g (HLB=10.1、東邦化学(株)製、ペパールB184)を添加溶解せしめ、20℃として前記重合内容物に回転数200rpmにて添加した。添加後の内容物の温度は約40℃となり、系はやや粘調性のあるスラリー状態となり、添加終了後にはほぼ完全に第一段目の含水ポリマーゲル粒子中に吸液されていた。次いで攪拌を500rpmとして昇温したところ、約55℃にて重合が開始し、69℃付近でピークとなった。以後15分間70℃にて保持後、同回転数にて更に加熱し、シクロヘキサンとの共沸により、生成したポリマーに対して7%まで脱水を行った。

【0049】脱水終了後、攪拌を停止するとポリマー粒子がフラスコの底に沈降し、デカンテーションにより容易に分離することができた。分離したポリマーを90℃にて加熱し、付着したシクロヘキサン及び若干の水を除去した。得られた乾燥ポリマーは、さらさらとした一次粒子が葡萄状に結合した粉体状造粒物であった。

【0050】実施例2

実施例1において界面活性剤をポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー1.8 g (HLB=17、第一工業製薬(株)製、エパン485)とした以外は同操作、同手法で粉体状造粒物を得た。

【0051】実施例3

実施例1において界面活性剤をポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (HLB=17、第一工業製薬(株)、ノイゲンEA170)とした以外は同操作、同手法で粉体状造粒物を得た。

【0052】実施例4

実施例1において界面活性剤をドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン塩 (アニオン性界面活性剤、第一工業製薬(株)製、ネオゲンT)とした以外は同操作、同手法で粉体状造粒物を得た。

【0053】実施例5

攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を付設した容量1リットルの四つ口丸底フラスコにシクロヘキサン317 gを入れこれにHLB=4.7のソルビタンモノステアレート1.587 gを添加溶解し、窒素ガス雰囲気下内温を20℃とした。別に容量500ccのコニカルフラスコにアクリル酸116.2 gを外側より冷却しながら水55.7 g加え、更に、25%苛性ソーダ180.6 gを加えてカルボキシル基の70%を中和した。この場合の水に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として40重量%に相当する。次いで、これにN、N-メチレンビスアクリルアミド0.0935 g、過硫酸カリウム0.1208 g、更に、水溶性連鎖移動剤として次亜リン酸ソーダ水和物0.1104 gを加えて溶解し、20℃とした。

【0054】前記の1リットルの四つ口丸底フラスコ内容物に、この500ccの内容物を添加し、攪拌懸濁した。尚、攪拌はフルゾーン翼を使用し、150rpmに

て行った。次いで、同回転数にて昇温せしめ55℃付近にしたところ、重合が開始し、77℃付近でピークとなった。以後70℃で15分間保持した。そして15分間反応後に重合内容物の温度を52℃に冷却した。

【0055】次に、前記500ccと同じモノマー水溶液を同操作にて352.5 gを作り、これに界面活性剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.781 g (HLB=12、第一工業製薬(株)製、ノイゲンEA120)を添加溶解せしめ、20℃として前記重合内容物に回転数150rpmにて添加した。添加後の内容物の温度は約40℃となり、系はやや粘調性のあるスラリー状態となり、添加終了後にはほぼ完全に第一段目の含水ポリマーゲル粒子中に吸液されていた。次いで、攪拌を500rpmとして昇温したところ、約55℃にて重合が開始し、69℃付近でピークとなった。以後15分間70℃にて保持後、同回転数にて更に加熱し、シクロヘキサンとの共沸により、生成したポリマーに対して7%まで脱水を行った。

【0056】脱水終了後、攪拌を停止するとポリマー粒子がフラスコの底に沈降し、デカンテーションにより容易に分離することができた。分離したポリマーを90℃にて加熱し、付着したシクロヘキサン及び若干の水を除去した。得られた乾燥ポリマーは、さらさらとした一次粒子が葡萄状に結合した粉体状造粒物であった。

【0057】実施例6

実施例5において界面活性剤をポリオキシエチレンオクチル酢酸ナトリウム2.6 g (アニオン性界面活性剤、日光ケミカル(株)製、ニッコールECTD-3NEX)とした以外は同操作、同手法で粉体状造粒物を得た。

【0058】実施例7

実施例5において界面活性剤をドバノールポリオキシエチレン硫酸アンモニウム塩0.39 g (アニオン性界面活性剤、第一工業製薬(株)製、ハイテノール12)とした以外は同操作、同手法で粉体状造粒物を得た。

【0059】実施例8

実施例5において界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン塩 (アニオン性界面活性剤、第一工業製薬(株)製、ネオゲンT)を1.8 gとポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー0.45 g (HLB=10.1、東邦化学(株)製、ペパールB184)を使用し、吸液モノマー量を、176.3 gとし、吸液時の回転数を400rpmとした以外は同操作、同手法で粉体状造粒物を得た。

【0060】実施例9

実施例5において界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン塩 (アニオン性界面活性剤、第一工業製薬(株)製、ネオゲンT)を1.8 gとポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー0.45 g (HLB=17、第一工業製薬(株)

製、エバン485)を使用し、吸液モノマー量を、176.3gとし、吸液時の回転数を400rpmとした以外は同操作、同手法で粉体状造粒物を得た。

【0061】実施例10

実施例5において界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン塩(アニオン性界面活性剤、第一工業製薬(株)製、ネオゲンT)を5.99gとポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー1.52g(HLB=10.1、東邦化学(株)製、ベポールB184)を使用し、吸液モノマー量を、123.4gとし、吸液時の回転数を400rpmとした以外は同操作、同手法で粉体状造粒物を得た。

【0062】実施例11

実施例5において界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン塩(アニオン性界面活性剤、第一工業製薬(株)製、ネオゲンT)を2.38gとポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー0.54g(HLB=10.1、東邦化学(株)製、ベポールB184)を使用し、吸液モノマー量を、44.1gとし、吸液時の回転数を300rpmとした以外は同操作、同手法で粉体状造粒物を得た。

【0063】実施例12

実施例5において第一次重合用の乳化剤としてソルビタンモノステアレート1.587gの代りに、炭素数28~38のアルケン0.537g、該炭素数28~38のアルケンと無水マレイン酸の共重合体0.581g及びソルビタンモノステアレート1.117gからなる混合物を用い、第一次重合回転数を180rpmとし、界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン塩(アニオン性界面活性剤、第一工業製薬(株)製、ネオゲンT)を1.8gとポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー0.45g(HLB=10.1、東邦化学(株)製、ベポールB184)を使用し、吸液モノマー量を、176.3gとし、吸液時の回転数を400rpmとした以外は同操作、同手法で粉体状造粒物を得た。

【0064】実施例13

攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を付設した容量1リットルの四つ口丸底フラスコにシクロヘキサン325.4gを入れこれにHLB=4.7のソルビタンモノステアレート1.627gを添加溶解し、窒素ガス雰囲気下内温を20℃とした。別に容量500ccのコニカルフラスコにアクリル酸116.2gを外部より冷却しながら水38.74g加え、更に、2.5%苛性ソーダ206.6gを加えてカルボキシル基の80%を中和した。この場合の水に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として40重量%に相当する。次いで、これにN,N-メチレンビスアクリルアミド0.0935g、過硫酸カリウム0.1208g、更に、水溶性連鎖移動剤として次亜リン酸ソーダ水和物0.1104g

を加えて溶解し、20℃とした。

【0065】前記の1リットルの四つ口丸底フラスコ内容物に、この500ccの内容物を添加し、攪拌懸濁した。尚、攪拌はフルゾーン翼を使用し、180rpmにて行った。次いで、同回転数にて昇温せしめ56℃付近にしたところ、重合が開始し、78℃付近でピークとなった。以後70℃で15分間保持した。そして15分間反応後に重合内容物の温度を52℃に冷却した。

【0066】別に、容量500ccのコニカルフラスコにアクリル酸151.1gを外部より冷却しながら水38.74g加え、更に、2.5%苛性ソーダ206.6gを加えてカルボキシル基の61.5%を中和した。この場合の水に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として45.2重量%に相当する。次いで、これにN,N-メチレンビスアクリルアミド0.0935g、過硫酸カリウム0.1208g、更に、水溶性連鎖移動剤として次亜リン酸ソーダ水和物0.1104gを加えて溶解し、20℃とした。このモノマー水溶液を319.4g採り、これに界面活性剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.801g(HLB=12、第一工業製薬(株)製、ノイゲンEA120)を添加溶解せしめ、前記重合内容物に回転数150rpmにて添加した。添加後の内容物の温度は約40℃となり、系はやや粘調性のあるスラリー状態となり、添加終了後にはほぼ完全に第一段目の含水ポリマーゲル粒子中に吸液されていた。次いで、攪拌を500rpmとして昇温したところ、約55℃にて重合が開始し、69℃付近でピークとなった。以後15分間70℃にて保持後、同回転数にて更に加熱し、シクロヘキサンとの共沸により、生成したポリマーに対して7%まで脱水を行った。

【0067】脱水終了後、攪拌を停止するとポリマー粒子がフラスコの底に沈降し、デカンテーションにより容易に分離することができた。分離したポリマーを90℃にて加熱し、付着したシクロヘキサン及び若干の水を除去した。得られた乾燥ポリマーは、さらさらとした一次粒子が葡萄状に結合した粉体状造粒物であった。

【0068】実施例14

実施例13において吸液モノマー水溶液量を240.0g、界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン塩(アニオン性界面活性剤、第一工業製薬(株)製、ネオゲンT)を3.8gとポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー0.86g(HLB=10.1、東邦化学(株)製、ベポールB184)を使用し、吸液回転数を500rpmとした以外は同操作、同手法で粉体状造粒物を得た。

【0069】比較例1

実施例5における吸液モノマー水溶液中に界面活性剤を添加せず第一重合内容物にモノマー水溶液を添加し、同操作、同手法にて重合、脱水を行った。得られた乾燥ポリマーは、微粉をかなり含んだ単粒状粉体状ポリマーで

あった。

【0070】比較例 2

特開平 3-227301 号公報に記載の技術に基づき追試を行った。即ち、攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を付設した容量 1 リットルの四つ口丸底フラスコにシクロヘキサン 317 g を入れこれに HLB = 4.7 のソルビタンモノステアレート 1.587 g を添加溶解し、窒素ガス雰囲気下内温を 20℃ とした。別に容量 500 cc のコニカルフラスコにアクリル酸 116.2 g を外部より冷却しながら水 55.7 g 加え、更に、25% 苛性ソーダ 180.6 g を加えてカルボキシル基の 70% を中和した。この場合の水に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として 40 重量% に相当する。次いで、これに N, N-メチレンビスアクリルアミド 0.0935 g、過硫酸カリウム 0.1208 g、更に、水溶性連鎖移動剤として次亜リン酸ソーダ水和物 0.1104 g を加えて溶解し、20℃ とした。

【0071】前記の 1 リットルの四つ口丸底フラスコ内容物に、この 500 cc の内容物の約半分 176.3 g を添加し、攪拌懸濁した。尚、攪拌はフルゾーン翼を使用し、150 rpm にて行った。次いで、同回転数にて昇温せしめ 55℃ 付近にしたところ、重合が開始し、77℃ 付近でピークとなった。以後 70℃ で 15 分間保持した。そして 15 分間反応後に重合内容物の温度を 20℃ に冷却し、乳化剤のソルビタンモノステアートを析出させた。

【0072】次に、前記 500 cc の残りのモノマー水溶液約 176.3 g を採り、20℃ として前記重合内容物に回転数 50 rpm にて添加し、同温度にて 1 時間保持した。次いで、攪拌を 150 rpm として昇温したところ、約 55℃ にて重合が開始し、69℃ 付近でピークとなった。以後 15 分間 70℃ にて保持後、同回転数にて更に加熱し、シクロヘキサンとの共沸により、生成したポリマーに対して 7% まで脱水を行った。

【0073】脱水終了後、攪拌を停止するとポリマー粒子がフラスコの底に沈降し、デカンテーションにより容易に分離することができた。分離したポリマーを 90℃ にて加熱し、付着したシクロヘキサン及び若干の水を除去し、粉体状ポリマーを得た。

【0074】比較例 3

比較例 2 において第一重合における回転数を 170 rpm とし、重合反応後の重合内容物の温度及び吸液モノマー水溶液の温度をいずれも 13℃ とした以外は同操作、同手法にて粉体状ポリマーを得た。

【0075】比較例 4

特開平 3-227301 号公報に記載の技術に基づき追試を行った。即ち、攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を付設した容量 1 リットルの四つ口丸底フラスコに n-ヘプタン 376.2 g を入れこれに HLB = 3 のショ糖脂肪酸エステル 1.38 g (三菱化成食品

(株) 製、リョートシュガーエステル S-370) を添加して 50℃ まで昇温し溶解して窒素ガス雰囲気下内温を 30℃ とした。別に容量 500 cc のコニカルフラスコにアクリル酸 80.6 g を外部より冷却しながら水 21.3 g 加え、更に、25% 苛性ソーダ 179.1 g を加えてカルボキシル基の 70% を中和した。この場合の水に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として 40 重量% に相当する。次いで、これに N, N-メチレンビスアクリルアミド 0.059 g、過硫酸カリウム 0.0765 g、更に水溶性連鎖移動剤として次亜リン酸ソーダ水和物 0.069 g を加えて溶解し、20℃ とした。

【0076】前記の 1 リットルの四つ口丸底フラスコ内容物に、この 500 cc の内容物を添加し、攪拌懸濁した。尚、攪拌はフルゾーン翼を使用し、225 rpm にて行った。次いで同回転数にて昇温せしめ 68℃ 付近にしたところ、重合が開始し、84℃ 付近でピークとなった。以後 70℃ で 1 時間保持し重合を完結した。次に、重合内容物の温度を 20℃ に冷却し、乳化剤を析出させた。

【0077】次に、この第一段目と同じモノマー水溶液 281.2 g を作り、20℃ として前記重合内容物に回転数 150 rpm にて添加し、同温度にて 30 分間保持した。添加したモノマー水溶液はほぼ吸液された。次いで、攪拌を 500 rpm として昇温したところ、約 67℃ にて重合が開始し、75℃ 付近でピークとなった。以後 1 時間 70℃ にて保持後、同回転数にて更に加熱し、n-ヘプタンとの共沸により、生成したポリマーに対して 7% まで脱水を行った。

【0078】脱水終了後、攪拌を停止するとポリマー粒子がフラスコの底に沈降し、デカンテーションにより容易に分離することができた。分離したポリマーを 90℃ にて加熱し、付着した n-ヘプタン及び若干の水を除去した。粉体状ポリマーを得た。以上実施例 1~14 及び比較例 1~4 で得られたポリマーについて平均粒径、粒径分布、結着強度につき評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0079】実施例 15

実施例 10 において得られた粉体状造粒物を水分 20 重量% とし、表面処理剤としてアグリシロキシプロピルトリメトキシシランを対吸水性樹脂乾燥体に対して 1000 ppm 添加し表面架橋を行い、乾燥後粉体状造粒物を得た。

【0080】比較例 5、6

逆相懸濁重合法をベースとして得られた造粒品で市販品の AP-200N (日本合成 (株) 製)、及び SA60 (住友精化 (株) 製) を夫々比較例 5 及び 6 とした。以上実施例 15 及び比較例 5~6 のポリマーについて吸水能及び吸水速度につき評価した。その結果を表 2 に示す。

【0081】以上実施例1～14及び比較例1～4（表1）に示したように、本発明では、特定の界面活性剤を使用することにより第二モノマー水溶液の吸液が極めて効率良く行われ、得られた造粒物の強度が大きく、粒径分布も狭くかつ微粒成分（#80パス品）が少ない。ま

た、実施例15及び比較例5～6に示したように本発明で得られた吸水性樹脂造粒体は特に吸水速度が早いことが分かる。

【0082】

〔表1〕

表 1

実施例／ 比較例	平均粒径 (μ)	粒径分布 (重量%)			結着強度 (重量%)
		#20以上	#20以下～#80以下	#80未満	
実施例1	1015	58.8	40.3	0.9	2.5
2	1300	73.5	26.5	0.0	3.4
3	700	87.8	58.7	3.5	3.8
4	670	34.4	63.8	1.8	4.0
5	590	30.4	64.4	5.2	8.2
6	450	16.6	77.4	6.0	4.2
7	705	41.6	55.8	2.6	7.2
8	500	20.4	76.8	2.8	4.6
9	420	7.9	88.6	3.5	7.3
10	335	23.0	70.1	6.9	5.8
11	620	33.2	64.2	2.6	3.9
12	705	45.2	51.6	3.3	4.5
13	370	0.8	93.2	6.0	6.8
14	770	46.2	53.2	0.6	2.1
比較例1	造粒せず				
2	185	2.2	48.2	49.6	15.1
3	260	12.9	66.7	20.4	12.2
4	160	4.1	36.1	59.8	10.3

【0083】

〔表2〕

表 2

実施例／比較例	吸水能 (g/g)	吸水速度 (秒)
実施例15	50	28
比較例 5	46	40
比較例 6	50	42

【0084】

【発明の効果】本発明によれば、逆相懸濁重合により得られる含水ポリマーゲル粒子を含む反応混合物に前記特定の界面活性剤を存在させ第二モノマー水溶液を吸液させることにより従来にはない上記のような特徴を有する

40 造粒物が極めて平易な操作にて低コストにて製造することができる。そしてこのようなものは、例えば、紙おむつや生理用ナプキン、土壌用保水剤に適したものである。

【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 7 月 1 1 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 6

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 3 6】第二モノマー水溶液の吸液は上記のように特定の界面活性剤の存在下極めて大きな速度で起こり、系全体は吸液ゲルによる粘調なスラリー状態となるが、この時第二モノマーの吸液はできる限り均一に行うことが重要である。第二モノマーを吸液したゲルは一般的には、やや粘着性でしかも凝集し易い性質を有している。従って、吸液が不均一であったり、吸液むらがあると吸液ゲルが部分的に凝集を起こし、局所で大きな塊となって付着したり滞留し、生成造粒品の平均粒径や粒度分布

のみならず、連続製造安定性に大きな影響を及ぼす。吸液均一性に及ぼす影響因子は種々あり、用いる界面活性剤の種類や濃度は勿論であるが、温度や回転数、第二モノマーのフィード速度も重要である。回転数は高ければ高い程、また、フィード速度が小さければ小さい程均一な吸液が行われる。均一なモノマー吸液を行わせる好適な一例は回転数を最初吸液可能な回転数限界以上にして少しずつ下げていく方法が挙げられる。該方法は最初回転数を十分高くすることにより、第二段目のモノマー水溶液を投入しても第一段目の懸濁系が W/O 型となるようにして、即ち、第二モノマー水溶液を該状態では吸液しないようにし、系内を完全な均一混合状態とし、しかる後回転数を少しずつ下げるにより吸液を促進せしめ、第二モノマー水溶液を均一に吸収させるものである。